

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-317641

(P2004-317641A)

(43) 公開日 平成16年11月11日 (2004.11.11)

(51) Int. Cl.⁷
G03F 7/42
C09D 9/00
H01L 21/027

F I
G03F 7/42
C09D 9/00
H01L 21/30 572 B

テーマコード (参考)
2H096
4J038
5F046

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-108961 (P2003-108961)
 (22) 出願日 平成15年4月14日 (2003.4.14)

(71) 出願人 000214250
 ナガセケムテックス株式会社
 大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号
 (74) 代理人 100104813
 弁理士 古谷 信也
 (72) 発明者 武井 瑞樹
 兵庫県龍野市龍野町中井236番地 ナガ
 セケムテックス株式会社内
 (72) 発明者 西崎 佳孝
 兵庫県龍野市龍野町中井236番地 ナガ
 セケムテックス株式会社内
 Fターム (参考) 2H096 AA25 LA03
 4J038 RA04 RA10 RA12
 5F046 MA02

(54) 【発明の名称】 非有機溶剤型レジスト剥離剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 半導体又は液晶用の素子回路等の製造工程における配線形成時に生成するレジスト残渣を高性能で除去することができるとともに、基板上のアルミニウム配線等の金属薄膜の腐食を良好に防止できる非有機溶剤型レジスト剥離剤組成物を提供する。

【解決の手段】 イミダゾール系、ピラゾール系、ピロール系又はトリアゾール系の化合物の少なくとも1種0.001～10重量%、フッ化水素酸0.0001～1重量%、必要に応じて酸を0.01～10重量%、及び、残部の水を含有する非有機溶剤型レジスト剥離剤組成物。

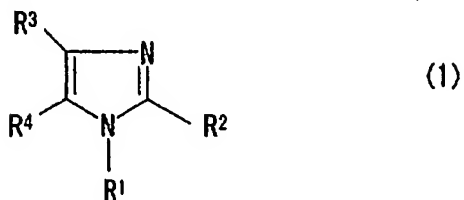
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

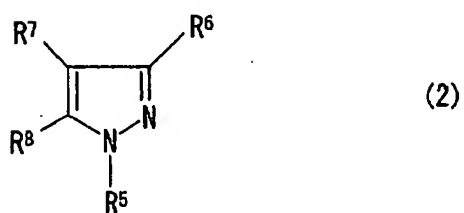
【請求項 1】

(A) 一般式 (1) ~ (4) で示される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物、(B) フッ素化合物、及び、(C) 水を含含有してなる非有機溶剤型レジスト剥離剤組成物。

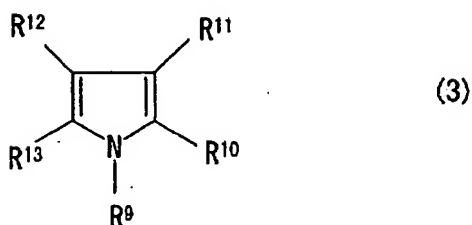
【化 1】



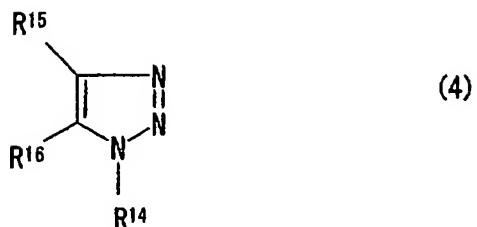
10



20



30



(R¹ ~ R¹⁶ は、それぞれ同一または異なって、水素、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 3 のヒドロキシアルキル基、アルデヒド基、ヒドロキシ基、フェニル基、炭素数 1 ~ 4 のアルケニル基、アミド基、炭素数 1 ~ 3 のアミノアルキル基、アミノ基、ハロゲン、又は、置換基を有していてもよい炭素数 7 ~ 9 のラルキル基を表す。)

【請求項 2】

(A) 成分の含有量が 0.001 ~ 10 重量%、(B) 成分の含有量が 0.0001 ~ 1 重量%、残部が水である請求項 1 記載のレジスト剥離剤組成物。

【請求項 3】

さらに、(D) 酸を含含有する請求項 1 記載のレジスト剥離剤組成物。

【請求項 4】

50

(A) 成分の含有量が 0.001～10 重量%、(B) 成分の含有量が 0.0001～1 重量%、(D) 成分の含有量が 0.01～10 重量%、残部が水である請求項 3 記載のレジスト剥離剤組成物。

【請求項 5】

一般式 (1) で示される化合物が、イミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、及び、1-ビニルイミダゾールからなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物である請求項 1～4 のいずれか記載のレジスト剥離液組成物。

【請求項 6】

一般式 (2) で示される化合物が、ピラゾールである請求項 1～5 のいずれか記載のレジスト剥離剤組成物。

10

【請求項 7】

一般式 (3) で示される化合物が、ピロールである請求項 1～6 のいずれか記載のレジスト剥離剤組成物。

【請求項 8】

一般式 (4) で示される化合物が、1,2,4-トリアゾールである請求項 1～7 のいずれか記載のレジスト剥離剤組成物。

【請求項 9】

フッ素化合物 (B) が、フッ化水素酸である請求項 1～8 のいずれか記載のレジスト剥離剤組成物。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路、液晶パネルの半導体素子回路等の製造に用いられるレジスト剥離剤組成物に関する。さらに詳しくは、半導体基板上又は液晶ガラス基板上に配線を形成するときに生成するレジスト残渣の除去性能と基板上のアルミニウム防食性能との双方に優れた非有機溶剤型レジスト剥離剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

レジスト剥離剤組成物は、半導体集積回路、液晶パネルの半導体素子回路等の製造に用いられるフォトリソレジストを剥離する際に用いられる。半導体素子回路又は付随する電極部の製造は、以下のように行われる。まず、シリコン、ガラス等の基板上に金属膜を CVD やスパッタ等の方法で積層させる。その上面にフォトリソレジストを膜付けし、それを露光、現像等の処理でパターン形成する。パターン形成されたフォトリソレジストをマスクとして金属膜をエッチングする。その後、不要となったフォトリソレジストを剥離剤組成物を用いて剥離・除去した後、洗浄液で洗浄する。これらの操作を繰り返すことにより素子の形成が行われる。

30

【0003】

従来、レジスト剥離剤組成物としては、アミン類と有機溶剤を主成分とする有機溶剤型剥離剤組成物が用いられている。通常、これらの剥離剤組成物を使用する場合は、高温で長時間処理を要する。

40

【0004】

一方、フッ化水素酸などのフッ素化合物が半導体基板製造工程又は液晶用ガラス基板製造工程における配線形成時に生成するレジスト残渣除去に有効であることが知られている。例えば、フッ化水素酸、水溶性有機溶媒、並びに、芳香族ヒドロキシ化合物、アセチレンアルコール、カルボキシ基含有有機化合物、その無水物及びトリアゾール化合物から選ばれる少なくとも 1 種の防食剤を含有するレジスト剥離液組成物が知られている（例えば、特許文献 1 参照。）。また、フッ化水素酸と金属を含まない塩基との塩、水溶性有機溶媒及び水からなり、かつ水素イオン濃度 (pH) が 5～8 であるレジスト用剥離液組成物も知られている（例えば、特許文献 2 参照。）。

【0005】

50

また、半導体装置製造工程において生成する保護堆積膜を、第四級アンモニウム塩とフッ素化合物を含有する水溶液、又は、第四級アンモニウム塩とフッ素化合物に、アミド類、ラクトン類、ニトリル類、アルコール類、エステル類から選ばれた有機溶媒を含有する水溶液、からなる半導体装置洗浄剤を用いて剥離する技術も知られている（例えば、特許文献3参照。）。また、特定の有機カルボン酸アンモニウム塩又は有機カルボン酸アミン塩、及びフッ素化合物を含有する水溶液からなるレジスト用剥離液も知られている（例えば、特許文献4参照。）。さらには、フッ素化合物及びペタイン化合物と、アミド類、ラクトン類、アルコール類から選ばれた1種以上の有機溶剤を含む半導体装置用洗浄剤が知られている（例えば、特許文献5参照。）。

【0006】

ところで、レジスト剥離剤組成物にあっては、レジスト残渣除去性に優れていて、かつ、基板上に形成されたアルミニウム又はアルミニウム合金等の金属膜の腐食が良好に防止できることが要求される。しかし、上記の各種レジスト剥離剤組成物を用いても、レジスト残渣除去性とアルミニウム等の金属膜の防食性の両方を満足させることが出来ない。特に、上記組成物のうち、フッ素化合物を含有する剥離剤組成物は、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の金属膜に対して、剥離工程中での腐食に加えて、剥離処理後の水洗工程における腐食も問題となっている。この水洗工程での腐食は、剥離処理後に基板に残存する剥離液が水により希釈され、腐食性を促進しているものと考えられる。従って、剥離工程中のみならず、剥離処理後の水洗工程においてもアルミニウムもしくはアルミニウム合金等の金属膜腐食を良好に抑制でき、かつ高いレジスト残渣除去性を兼ね備えた剥離剤組成物が望まれている。

【0007】

【特許文献1】

特許第3255551号公報

【特許文献2】

特許第3255623号公報

【特許文献3】

特開平7-201794号公報

【特許文献4】

特開平7-271056号公報

【特許文献5】

特開平9-62013号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上述の現状に鑑み、本発明の目的は、配線形成時に生成するレジスト残渣を高性能で除去すると同時に、剥離処理後の水洗工程における基板上のアルミニウム又はアルミニウム合金等の金属膜の腐食を良好に防止することができる非有機溶剤型レジスト剥離剤組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

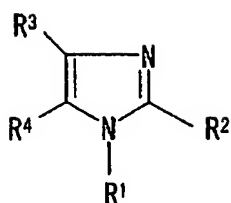
本発明者は上記課題を解決するため種々の実験を重ねた結果、フッ化水素酸と水とを含有する非有機溶剤型剥離剤組成物において、特定の窒素含有環状化合物を含有させることで、レジスト残渣物を高性能で除去できると共に、アルミニウム配線の防食性も得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

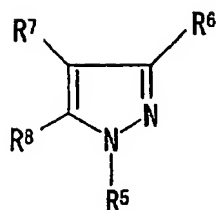
従って、本発明は、下記(A)一般式(1)～(4)で示される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物、(B)フッ素化合物、及び、(C)水を含有する非有機溶剤型レジスト剥離剤組成物（以下、本発明の組成物ともいう）である。

【0011】

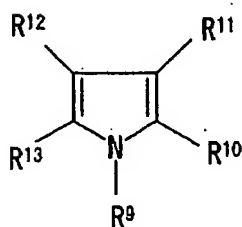
【化2】



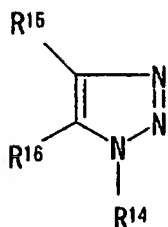
(1)



(2)



(3)



(4)

【0012】

式中、 $R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ同一または異なって、水素、炭素数 1～3 のアルキル基、炭素数 1～3 のアルコキシ基、炭素数 1～3 のヒドロキシアリル基、アルデヒド基、ヒドロキシ基、フェニル基、炭素数 1～4 のアルケニル基、アミド基、炭素数 1～3 のアミノアルキル基、アミノ基、ハロゲン、又は、置換基を有していてもよい炭素数 7～9 のアラルキル基を表す。

【0013】

本発明の他の態様においては、さらに、酸 (D) を含有する。

本発明の別の態様において、一般式 (1) で示される化合物が、イミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、及び、1-ビニルイミダゾールからなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物である。

本発明の更に別の態様において、一般式 (2) で示される化合物はピラゾールである。

本発明の他の態様において、一般式 (3) で示される化合物はピロールである。

本発明の更に他の態様において、一般式 (4) で示される化合物は 1,2,4-トリアゾールである。

本発明の別の態様において、フッ素化合物 (B) はフッ化水素酸である。

以下、本発明を詳細に説明する。

10

20

30

40

50

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の組成物は、非有機溶剤型レジスト剥離剤組成物である。なお、本明細書中、非有機溶剤型レジスト剥離剤組成物とは、有機溶剤を含有しないレジスト剥離剤組成物をいう。

本発明の組成物に含まれる一般式(1)で表される化合物としては、例えば、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、1-(β -ヒドロキシエチル)-2-メチルイミダゾール、1-ビニルイミダゾール、1-メチルビニルイミダゾールなどが挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらのうち、イミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、及び1-ビニルイミダゾールからなる群から選択される少なくとも1種の化合物が好ましい。

10

【0015】

一般式(2)で表される化合物としては、例えば、ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3- β -アミノエチルピラゾールなどが挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらのうち、ピラゾールが好ましい。

【0016】

一般式(3)で表される化合物としては、例えば、ピロール、N-メチルピロール、N-(2-クロロベンジル)ピロールなどが挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらのうち、ピロールが好ましい。

20

【0017】

一般式(4)で表される化合物としては、例えば、1,2,4-トリアゾールなどが挙げられる。

【0018】

本発明においては、成分(A)として、上記一般式(1)~(4)のいずれかで表される化合物のいずれか1種若しくは2種以上であってもよく、又は、これらの任意の組み合わせであってもよい。

【0019】

成分(A)の含有量は、本発明の組成物中、アルミニウム又はアルミニウム合金に対する防食効果の観点から、0.001重量%以上が好ましく、経済性の観点及び効果の観点から10重量%以下が好ましい。より好ましくは0.01~5重量%である。

30

【0020】

フッ素化合物(B)としては、例えば、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらのうち、フッ化水素酸が好ましい。

【0021】

成分(B)の含有量は、本発明の組成物中、アルミニウムやシリコン酸化膜に対する腐食防止の観点から、1重量%以下が好ましく、レジスト残渣除去能力の観点から0.0001重量%以上が好ましい。上限は、より好ましくは0.1重量%以下、さらに好ましくは0.01重量%以下である。

40

【0022】

成分(D)である酸としては、例えば、硝酸、リン酸、硫酸、塩酸などの無機酸；シュウ酸、乳酸、マロン酸、酢酸、没食子酸、クエン酸などの有機酸が挙げられる。上記酸は、剥離性の助剤として必要に応じて添加される。

【0023】

成分(D)の含有量は、本発明の組成物中、0.1~10重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。酸の含有量が0.1重量%未満の場合は、レジスト残渣に対する除去能力が低下することがある。他方10重量%を超える場合は、アルミニウムに対する腐食が増す傾向にある。

50

【0024】

水(C)は、残部添加される。

【0025】

本発明の組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、上記成分(A)～(D)以外に他の添加剤を含有することができる。これらの添加剤としては、無機アンモニウム塩、有機アンモニウム塩等が挙げられる。

上記添加剤の添加量としては、本発明の組成物中、0.1～10重量%が好ましい。

【0026】

本発明の組成物は、水素イオン濃度が6以下、より好ましくは5以下、に調整されることが好ましい。水素イオン濃度の調節は、酸、無機アンモニウム塩、有機アンモニウム塩等の添加により行うことができる。

【0027】

上記成分(A)～(C)又は成分(A)～(D)を含む本発明の非有機溶剤型レジスト剥離剤組成物は、半導体基板上または液晶用ガラス基板上に配線を形成する際に生成するレジスト残渣を剥離・除去して配線を形成することができ、半導体集積回路、液晶パネルの半導体素子回路等の製造に好適に使用することができる。

【0028】

本発明の組成物の使用方法の一例について説明する。半導体基板上又は液晶用ガラス基板上に金属薄膜をCVDやスパッタ等により形成させる。その上面にフォトリソレジストを膜付けした後、露光、現像等の処理でパターン形成する。パターン形成されたフォトリソレジストをマスクとして金属薄膜をエッチングする。その後、アッシングによりレジストを灰化する。最後に灰化したレジスト残渣を本発明の組成物を用いて剥離・除去して配線等が形成された半導体素子が製造される。

【0029】

【実施例】

以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0030】

実施例1～6、比較例1～10

シリコン酸化膜上にTi、さらにその上にTiN、さらにその上にAl-Cuを膜付けした基板を、パターンニングされたレジストをマスクとしてCl₂とBCl₃を用いてドライエッチングし、続いて酸素プラズマアッシングした時に配線側壁又は上部に生成するレジスト残渣を剥離対象物とした。表1に示す剥離剤組成物の中に上述の対象物を24℃で5分浸漬した後、24℃の純水中に1分浸漬、さらに新たな24℃の純水中に1分浸漬後、24℃の純水シャワーにて1分水洗し、最後に窒素ガスで乾燥させた。走査電子顕微鏡(SEM)にて剥離性(残渣除去性の程度)及びアルミニウムの腐食の程度を観察し、比較を行った。結果を表1に示す。なお、表1の剥離性において、◎は「残渣が全くない」、○は「残渣が殆どない」、△は「残渣が残っている」、×は「処理前の残渣状態とほとんど同じ」を示す。また、表1のアルミニウム防食性において、○は「腐食なし」、×は「配線が細る又は表面が荒れている」を示す。

【0031】

表1中、略号は以下のとおりである。

DMSO：ジメチルスルホキシド

BZT：ベンゾトリアゾール

【0032】

【表1】

	剥離剤組成 (重量%)				レジスト残渣 剥離性	Al 防食 性
	フッ化水素酸	(A) 成分	(D) 成分	水		
実施例1	0.0005	イミダゾール 0.01	—	残部	○	○
実施例2	0.0005	イミダゾール 0.1	硫酸 0.5	残部	◎	○
実施例3	0.0005	イミダゾール 0.1	シュウ酸 5	残部	◎	○
実施例4	0.00025	1,2,4-トリアゾール 1	シュウ酸 0.5	残部	◎	○
実施例5	0.00025	ピロール 3	シュウ酸 0.5	残部	◎	○
実施例6	0.00025	イミダゾール 0.1	没食子酸 0.5	残部	◎	○
比較例1	0.0005	—	—	残部	◎	×
比較例2	0.0005	—	DMSO 50	残部	△	×
比較例3	—	—	硫酸 0.5	残部	×	○
比較例4	—	—	シュウ酸 0.5	残部	×	○
比較例5	—	イミダゾール 0.1	—	残部	×	○
比較例6	0.0005	BZT 1	—	残部	◎	×
比較例7	0.0005	カテコール 1	—	残部	◎	×
比較例8	0.0005	D-ソルビトール 1	—	残部	◎	×
比較例9	0.0005	安息香酸 1	—	残部	◎	×
比較例10	0.0005	2-ブチル-1,4-ジオール 1	—	残部	◎	×

10

20

【0033】

表1の実施例1～6において、フッ化水素酸、水、及び、成分(A)の化合物を添加することにより、又は、フッ化水素酸、水、成分(A)の化合物、及び、成分(D)を添加することにより、アルミニウム配線に対する防食性と高いレジスト残渣剥離性を両立する結果が得られた。比較例1は、フッ化水素酸及び水からなる組成であるが、成分(A)の化合物が添加されていないためアルミニウム配線の腐食が大きかった。比較例2は、フッ化水素酸及び水からなる組成に、水溶性有機溶剤を含有させた組成物であるが、レジスト残渣除去性が低下し、さらにアルミニウム配線の腐食が見られた。比較例3～5は、フッ化水素酸を含有していないため、レジスト残渣除去性が悪かった。比較例6～10は、フッ化水素酸と水からなる組成物に、公知のアルミニウム防食剤を添加した例であるが、レジスト残渣除去性は良かったものの、アルミニウム配線の腐食を防止できなかった。

30

【0034】

【発明の効果】

本発明は上述の構成により、本発明の非有機溶剤型レジスト剥離剤組成物を半導体または液晶用の素子回路等の製造工程における配線形成時に生成するレジスト残渣の除去に用いることにより、レジスト残渣が高性能で除去されるとともに、剥離工程中及び剥離処理後の水洗工程における、基板上のアルミニウム等の金属配線の腐食を良好に防止することができる。

40

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L19: Entry 12 of 13

File: JPAB

Nov 11, 2004

PUB-NO: JP02004317641A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2004317641 A

TITLE: NON-ORGANIC SOLVENT TYPE RESIST STRIPPER COMPOSITION

PUBN-DATE: November 11, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TAKEI, MIZUKI

NISHIJIMA, YOSHITAKA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NAGASE CHEMTEX CORP

APPL-NO: JP2003108961

APPL-DATE: April 14, 2003

INT-CL (IPC): G03F 7/42; C09D 9/00; H01L 21/027

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-organic solvent type resist stripper composition with which resist residue produced during wiring in the manufacturing processes of a device circuit or the like for a semiconductor or a liquid crystal can be removed with high performance as well as corrosion of a metal thin film such as aluminum wires on a substrate can be favorably prevented.

SOLUTION: The non-organic solvent type resist stripper composition contains at least one kind of imidazole, pyrazole, pyrrole or triazole compounds by 0.001 to 10 wt.%, hydrofluoric acid by 0.0001 to 1 wt.%, an acid if necessary by 0.01 to 10 wt.%, and the balance water.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI

AB: PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-organic solvent type resist stripper composition with which resist residue produced during wiring in the manufacturing processes of a device circuit or the like for a semiconductor or a liquid crystal can be removed with high performance as well as corrosion of a metal thin film such as aluminum wires on a substrate can be favorably prevented.

SOLUTION: The non-organic solvent type resist stripper composition contains at least one kind of imidazole, pyrazole, pyrrole or triazole compounds by 0.001 to 10 wt.%, hydrofluoric acid by 0.0001 to 1 wt.%, an acid if necessary by 0.01 to 10 wt.%, and the balance water.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI